

30 DEC 2004



REC'D 13 JAN 2005

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 59 743.3

Anmeldetag: 19. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber: Symrise GmbH & Co KG, 37603 Holzminden/DE

Bezeichnung: Odorierung von Brenngas mit schwefelarmen
Odoriermitteln

IPC: C 10 L; C 10 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 20. Dezember 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stemme

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Bremen
Patentanwälte
European Patent Attorneys
Dipl.-Ing. Günther Eisenführ
Dipl.-Ing. Dieter K. Speiser
Dr.-Ing. Werner W. Rabus
Dipl.-Ing. Jürgen Brügge
Dipl.-Ing. Jürgen Klinghardt
Dipl.-Ing. Klaus G. Göken
Jochen Ehlers
Dipl.-Ing. Mark Andres
Dipl.-Chem. Dr. Uwe Stilkensböhrer
Dipl.-Ing. Stephan Keck
Dipl.-Ing. Johannes M. B. Wasiljeff
Patentanwalt
Dipl.-biotechnol. Heiko Sendrowski

Rechtsanwälte
Ulrich H. Sander
Christian Spintig
Sabine Richter
Harald A. Förster

Postfach 10 60 78
D-28060 Bremen
Martinistrasse 24
D-28195 Bremen
Tel. +49-(0)421-3635 0
Fax +49-(0)421-3378 788 (G3)
Fax +49-(0)421-3288 631 (G4)
mail@eisenfuhr.com
http://www.eisenfuhr.com

Hamburg
Patentanwalt
European Patent Attorney
Dipl.-Phys. Frank Meier

Rechtsanwälte
Rainer Böhm
Nicol Ehlers, LL. M.

München
Patentanwälte
European Patent Attorneys
Dipl.-Phys. Heinz Nöth
Dipl.-Wirt.-Ing. Rainer Fritzsche
Lbm.-Chem. Gabriele Leißler-Gerstl
Dipl.-Ing. Olaf Ungerer
Patentanwalt
Dipl.-Chem. Dr. Peter Schuler

Berlin
Patentanwälte
European Patent Attorneys
Dipl.-Ing. Henning Christiansen
Dipl.-Ing. Joachim von Oppen
Dipl.-Ing. Jutta Kaden
Dipl.-Phys. Dr. Ludger Eckey

Alicante
European Trademark Attorney
Dipl.-Ing. Jürgen Klinghardt

5

10

15

20

Bremen, 18. Dezember 2003
Unser Zeichen: SA 5535-01DE UST/rab
Durchwahl: 0421/36 35 13

25 Anmelder/Inhaber: SYMRISE GMBH & CO. KG
Amtsaktenzeichen: Neuanmeldung

30 Symrise GmbH & Co. KG
Mühlenfeldstraße 1, 37603 Holzminden

Odorierung von Brenngas mit schwefelarmen Odoriermitteln

35 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer Acrylsäurealkylester-Mischung enthaltend einen geringen Anteil einer schwefelhaltigen Verbindung sowie eine weitere Komponente zur Odorierung von Brenngas, ein Verfahren zur Odorierung von Brenngas sowie Brenngas enthaltend diese Mischung.

40 Die früher zur öffentlichen Gasversorgung verwendeten Stadt- und Kokereigase enthielten intensiv riechende Komponenten und besaßen deshalb einen starken Eigengeruch, so dass austretendes Gas leicht wahrgenommen werden konnte.

Unter Gasodorierung versteht man den Zusatz geruchsintensiver, als Warn- oder Alarmstoffe wirkender Substanzen (Odoriermittel) zu Gasen, die keinen signifikanten Eigengeruch aufweisen, d.h. zu ansonsten im Wesentlichen oder gänzlich geruchlosen Gasen.

Erdgas besteht hauptsächlich aus Methan (typische Methangehalte liegen im Bereich 50 bis 99 Gew.-%, meistens im Bereich 60 bis 99 Gew.-% und üblicherweise 80 bis 99 Gew.-%) und kann, je nach Herkunft, daneben unterschiedliche Anteile an Ethan, Propan und höhermolekularen Kohlenwasserstoffen enthalten. Erdgas H (H = High) weist einen Methan-Anteil von 87 bis 99,1 Vol% auf, Erdgas L (L = Low) enthält in der Regel 79,8 bis 87 Vol.-% Methan.

Auf Grund seines hohen Reinheitsgrades ist das heute im öffentlichen Netz verwendete, üblicherweise aus Erdgas gewonnene Gas an sich nahezu geruchlos.

Wenn Leckagen nicht rechtzeitig bemerkt werden, bauen sich schnell explosionsfähige Gas/Luft-Gemische mit hohem Gefahrenpotenzial auf.

Aus Sicherheitsgründen wird Gas deswegen durch Zusatz von geruchsintensiven Stoffen odoriert. So ist in Deutschland beispielsweise vorgeschrieben, dass alle Gase, welche keinen ausreichenden Eigengeruch besitzen und in der öffentlichen Gasversorgung verteilt werden, nach dem DVGW-Arbeitsblatt G 280 odoriert werden (DVGW = Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.). Diese Odoriermittel sind auch noch in großer Verdünnung wahrnehmbar und rufen auf Grund ihres außergewöhnlich unangenehmen Geruchs wunschgemäß eine Alarmassoziation beim Menschen hervor. Das Odoriermittel muss nicht nur unangenehm und unverwechselbar riechen, sondern vor allem eindeutig einen Warngeruch darstellen. Daher darf der Geruch des odorierten Gases dem Menschen nicht aus dem Alltag, z.B. aus Küche und Haushalt, geläufig sein. In Deutschland werden zurzeit etwa 90 % des Brauchgases mit Tetrahydrothiophen (THT) odoriert (12 - 25 mg / m³); daneben ist auch noch die Odorierung mit Mercaptanen üblich.

Es kann sinnvoll sein, dem Gas über einen längeren Zeitraum eine höhere Odoriermittelmenge zuzusetzen. Bei der sogenannten Stoßodorierung wird dem Gas, im Vergleich zur üblichen Odorierung, eine bis zu dreifache Menge an Odoriermittel zugeführt. Die Stoßodorierung wird beispielsweise bei Inbetriebnahme neuer Netze oder Leitungsabschnitte zur schnelleren Erreichung der Mindest-Odoriermittelkonzentration angewendet oder auch um kleine Undichtigkeiten an der Gasinstallation festzustellen.

THT alleine ist für eine zuverlässige Odorierung von Gas hervorragend geeignet. Im Zuge eines sensibleren Umgangs mit der Umwelt ist jedoch zu beachten, dass bei der Verbrennung derart odorierter Gase in größerem Maße Schwefeloxide als Verbrennungsprodukte anfallen.

Da eine Reduzierung oder Vermeidung von Schwefelverbindungen angestrebt wird, wurden bereits Versuche unternommen, schwefelarme bzw. schwefelfreie Odoriermittel zu entwickeln.

JP-B-51-007481 erwähnt, dass Acrylsäurealkylester wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Butylacrylat bekanntermaßen schwache Odoriereigenschaften für Brenngase aufweisen und diesbezüglich praktisch keine Bedeutung haben. Das Dokument beschreibt und beansprucht Allylacrylat als wirksame Odorierkomponente.

In JP-A 55-104393 ist beschrieben, dass Odoriermittel enthaltend ein Alkin und mindestens 2 Verbindungen gewählt aus einer Gruppe bestehend aus Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Allylmethacrylat, Ethylpropionat, Methyl-n-butytrat, Methyl-iso-butytrat und Prenylacrylat, sowie gegebenenfalls tert.-Butylmercaptan, zur Odorierung von Brenngasen geeignet sind. Die Menge an Odoriermittel liegt gewichtsbezogen bei 50 ppm (mg / kg Gas), bevorzugt bei größer oder gleich 100 ppm. Die besten Ergebnisse bei LPG (Flüssiggas) wurden mit Mischungen umfassend TBM erhalten. Durch Zugabe von 2-Butin (50 ppm) zu einer Mischung aus Methylacrylat (50 ppm), Allylacrylat (100 ppm) und TBM (5 ppm) wurde eine bessere Odorierwirkung erzielt. Das beste Resultat zeigte eine Mischung aus 2-Butin (50 ppm), Allylmethacry-

lat (20 ppm), Methylacrylat (20 ppm), Methyl-n-butyrat (20 ppm), Methyl-isobutyrat (20 ppm), Ethylpropionat (20 ppm) und TBM (5 ppm).

5 In JP-B-51-034841 wurden "Odor-Schwellenwerte" diverser Stoffe ermittelt, wobei n-Valeriansäure, n-Buttersäure, Isobutyraldehyd und verschiedene Methylamine niedrige geruchliche "Odor-Schwellenwerte" aufwiesen. Ethylacrylat oder n-Valeriansäure alleine eingesetzt, auf Grund ihrer geruchlichen Eigenschaften, wirkten nicht ausreichend odorierend. Die optimierte Mischung umfasste 50-90 Gew.-% Ethylacrylat, 10-50 Gew.-% n-Valeriansäure und optional Triethylamin. Die optimierte Mischung umfasste Ethylacrylat, n-Valeriansäure und Triethylamin, wobei diese Mischung gleiche Gewichtsteile an n-Valeriansäure und Triethylamin sowie 30 bis 80 Gew.-% Ethylacrylat enthielt. Eine Mischung bestehend aus 60 Gew.-% Ethylacrylat und je 20 Gew.-% n-Valeriansäure und Triethylamin wurde einem gasförmigen Brenngas mit 10 mg/m³ zugesetzt.

15 Odoriermittel für Brenngase bestehend aus Ethylacrylat (70 Gew.-%) und tert.-Butylmercaptan (30 Gew.-%) sind aus JP-B 51-021402 bekannt. Diese Mischung wurde einem gasförmigen Brenngas in einer Menge von 5 mg/m³ zugesetzt.

20 Geruchsstoffe zur Odorierung von Heizgasen bestehend aus a) 30-70 Gew.-% C₁-C₄-Alkylmercaptanen, b) 10-30 Gew.-% n-Valeraldehyd und/oder Isovaleraldehyd, n-Buttersäure und/oder Isobuttersäure sowie gegebenenfalls c) bis zu 60 Gew.-% Tetrahydrothiophen sind in DE-A 31 51 215 beschrieben. Diese Odoriermittel wurden Heizgas in Mengen von 5-40 mg/m³ zugesetzt.

25 Mischungen enthaltend a) 1 Gewichtsanteil Dimethylsulfid, b) 0,8-3 Gewichtsanteile tert.-Butylmercaptan und c) 0,1-0,2 Gewichtsanteile tert.-Heptylmercaptan oder 0,05-0,3 Gewichtsanteile tert.-Hexylmercaptan zur Odorierung von Brenngasen sind aus JP-A 61-223094 bekannt. Diese Mischungen wiesen einen Geruch von tert.-Butylmercaptan auf, der mit dem Geruch von Stadtgas assoziiert wird.

Die Verwendung von Norbornen-Derivaten zur Brenngas-Odorierung ist aus JP-A 55056190 bekannt. LPG wurde mit 40 mg/kg mit einer Mischung aus gleichen Teilen 5-Ethyliden-2-norbornen und 5-Vinyl-2-norbornen bzw. mit 50 mg/kg mit einer Mischung aus 80 Gew.-% 5-Ethyliden-2-norbornen und 20 Gew.-% Ethylacrylat versetzt.

Gemische zur Odorierung von Stadtgas enthaltend Norbornen oder ein Norbornen-Derivat und ein Verdünnungsmittel sind in DE-A 100 58 805 beschrieben.

Mischungen von C₄-C₇-Aldehyden und Schwefelverbindungen sind als Odoriermittel in JP-A 50-126004 beschrieben. Die Odorierung von 1 kg Propan wurde mit 50 mg einer Mischung aus 60 Gew.-% Valeraldehyd und 40 Gew.-% n-Butylmercaptan durchgeführt. Valeraldehyd verstärkt dabei den Geruch des n-Butylmercaptans. In ähnlicher Weise wurde 2-Methylvaleraldehyd eingesetzt.

In DE-A 19837066 wurde das Problem der schwefelfreien Gasodorierung mittels Mischungen enthaltend mindestens einen Acrylsäure-C₁-C₁₂-alkylester und eine Stickstoffverbindung mit einem Siedepunkt im Bereich 90 bis 210°C und einem Molekulargewicht von 80 bis 160 gelöst, wobei Mischungen enthaltend mindestens zwei verschiedene Acrylsäurealkylester, bevorzugt sind. Als besonders geeignete Stickstoffverbindungen werden alkylsubstituierte 1,4-Pyrazine beschrieben.

Dass Antioxidantien, insbesondere Phenol-Derivate, zur Stabilisierung von Mercaptan-haltigen bzw. von Alkylacrylat-haltigen Gasodoriermitteln geeignet sind, ist aus US-A 2,430,050 bzw. DE-A 198 37 066 bekannt.

Es wurden alternative schwefelarme Odoriermittel zur Odorierung von Erdgas bzw. hauptsächlich aus Methan bestehenden Brenngasen gesucht, die vorzugsweise in ihren Eigenschaften den bisher bekannten Odoriermitteln überlegen sind, insbesondere in Bezug auf ihren Warngeruch, wobei sowohl neben der Qualität des Warngeruchs auch die Lagerstabilität des Odoriermittels

von Bedeutung ist, damit die Qualität des Warngeruchs auch über einen längeren (Lagerungs)Zeitraum gewährleistet werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer Mischung enthaltend

- 5 A) mindestens zwei verschiedene Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester;
- B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₁-C₈-Mercaptane, der C₄-C₁₂-Thiophene, der C₂-C₈-Sulfide oder der C₂-C₈-Disulfide;
- 10 C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Norbornene, der C₁-C₆-Carbonsäuren, der C₁-C₈-Aldehyde, der C₈-C₁₄-Phenole, der C₇-C₁₄-Anisole oder der C₄-C₁₄-Pyrazine;
- D) gegebenenfalls ein Antioxidans

zur Odorierung von Brenngasen mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-%.

15 Die Erfindung betrifft zudem ein entsprechendes Verfahren zur Odorierung von Brenngasen mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-% mit erfindungsgemäß zu verwendenden Mischungen. Hierbei wird dem Brenngas eine erfindungsgemäß zu verwendende Mischung zugesetzt. Hinsichtlich bevorzugter Ausgestaltungen vergleiche die Angaben zu den bevorzugten Verwendungen, die entsprechend gelten.

20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Brenngase mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-% enthaltend die erfindungsgemäß zu verwendenden Mischungen.

25 Das zu odorierende Brenngas weist einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-%, bevorzugt von mindestens 70 Gew.-% und besonders bevorzugt von mindestens 75 Gew.-% auf.

Die Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester werden vorteilhaft gewählt aus der Gruppe umfassend Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-propylester, Acrylsäure-iso-propylester, Acrylsäure-n-butylester, Acrylsäure-

iso-butylester, Acrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäure-n-pentylester, Acrylsäure-iso-pentylester und Acrylsäure-n-hexylester.

5 Bevorzugt sind Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester, insbesondere Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-propylester, Acrylsäure-iso-propylester, Acrylsäure-n-butylester und Acrylsäure-iso-butylester. Ganz besonders bevorzugte Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester sind Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester und Acrylsäure-n-butylester.

10 Sofern die erfindungsgemäß zu verwendenden Mischungen zwei Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester aus der Gruppe Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester und Acrylsäure-n-butylester umfassen, liegt das bevorzugte Gewichtsverhältnis von niedermolekularem Acrylsäurealkylester zu höhermolekularem Acrylsäurealkylester im Bereich 9 : 1 - 1 : 9, vorzugsweise im Bereich 7 : 3 - 3 : 7, insbesondere im Bereich 3 : 1 - 1 : 4. Ganz besonders bevorzugt liegt
15 das Gewichtsverhältnis von niedermolekularem Acrylsäurealkylester zu höhermolekularem Acrylsäurealkylester im Bereich 1 : 1 - 1 : 3.

Die Verbindungen aus der Gruppe A) sind in den erfindungsgemäß zu verwendenden Mischungen vorteilhafterweise zu 60-97 Gew.-%, bevorzugt zu 70-95 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 80-95 Gew.-% enthalten.

20 Bei den Mercaptanen kann es sich beispielsweise um Ethylmercaptan, n-Propylmercaptan, Isopropylmercaptan, n-Butylmercaptan, sek.-Butylmercaptan, Isobutylmercaptan, tert.-Butylmercaptan, n-Pentylmercaptan, Isopentylmercaptan, Neopentylmercaptan, n-Hexylmercaptan, Isohexylmercaptan, sek.-Hexylmercaptan, Neohexylmercaptan, tert.-Hexylmercaptan, n-
25 Heptylmercaptan, Isoheptylmercaptan, sek.-Heptylmercaptan, tert.-Heptylmercaptan, n-Octylmercaptan, Isooctylmercaptan, sek.-Octylmercaptan oder tert.-Octylmercaptan handeln.

30 Bei den Thiophenen handelt es sich vorteilhafter Weise um Thiophene die mit 1 bis 4, bevorzugt mit ein oder zwei, C₁-C₄ Alkyl- und/oder Alkoxygruppen substituiert sind. Bei den Thiophenen kann es sich auch um hydrierte Thiophene handeln, wobei Tetrahydrothiophen bevorzugt ist.

Bei den Sulfiden kann es sich beispielsweise um Dimethylsulfid, Diethylsulfid, Di-n-propylsulfid, Diisopropylsulfid, Di-n-butylsulfid, Diisobutylsulfid, Ethylmethylsulfid, Methyl-n-propylsulfid, Methylisopropylsulfid, Methylisobutylsulfid, Ethylisopropylsulfid oder Isobutylisopropylsulfid handeln. Bevorzugt sind Dimethylsulfid, Diethylsulfid, Di-n-propylsulfid, Diisopropylsulfid, Di-n-butylsulfid und Diisobutylsulfid.

Bei den Disulfiden kann es sich beispielsweise um Dimethyldisulfid, Diethyldisulfid, Di-n-propyldisulfid, Diisopropyldisulfid, Di-n-butyldisulfid, Diisobutyldisulfid, Ethylmethyldisulfid, Methyl-n-propyldisulfid, Methylisopropyldisulfid, Methylisobutyldisulfid, Ethylisopropyldisulfid oder Isobutylisopropyldisulfid handeln. Bevorzugt sind Dimethyldisulfid, Diethyldisulfid, Di-n-propyldisulfid, Diisopropyldisulfid, Di-n-butyldisulfid und Diisobutyldisulfid.

Die Verbindungen aus der Gruppe B) sind in den erfindungsgemäß zu verwendenden Mischungen typischerweise zu 1-30 Gew.-%, vorteilhafterweise zu 2-25 Gew.-%, bevorzugt zu 3-15 Gew.-%, und besonders bevorzugt 5-10 Gew.-%, enthalten.

Bei den Norbornenen handelt es sich vorteilhafterweise um solche mit einem Molekulargewicht von kleiner oder gleich 130, bevorzugt sind Norbornen, 2,5-Norbornadien, 5-Ethyliden-2-norbornen und 5-Vinyl-2-norbornen.

Bei den Carbonsäuren handelt es sich vorteilhafterweise um Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, Isobuttersäure, n-Valeriansäure, Isovaleriansäure, n-Caprinsäure, Isocaprinsäure oder 2-Methylvaleriansäure.

Bei den Aldehyden handelt es sich vorteilhafterweise um Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, n-Valeraldehyd, Isovaleraldehyd, n-Capronaldehyd, Isocapronaldehyd oder 2-Methylvaleraldehyd.

Bei den Phenolen handelt es sich vorteilhafterweise um substituierte Phenole mit insgesamt ein oder zwei C₁-C₄-Alkyl- und/oder C₁-C₄-Alkoxygruppen. Bevorzugte Phenole sind 3-Methylphenol, 2-Ethylphenol, 4-Ethylphenol, 2-Isopropylphenol, 2-tert.-Butylphenol, 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2-

Methoxyphenol, 2-Methoxy-4-methylphenol und 2-Methyl-5-isopropylphenol. Besonders bevorzugt sind C₁-C₄-monoalkylierte Phenole.

Vorteilhafte Anisole sind Anisol, 2-Methylanisol, 4-Allylanisol oder 4-Methylanisol.

5 Bei den Pyrazinen handelt es sich vorteilhafterweise um alkylierte und/oder acylierte Pyrazine. Vorteilhafte Pyrazine sind beispielsweise 2-Methylpyrazin, 2-Ethylpyrazin, 2,3-Dimethylpyrazin, 2,3-Diethylpyrazin, 2,6-Dimethylpyrazin, 2,3-Methylethylpyrazin, 5,2-Methylethylpyrazin, 2,3,5-Trimethylpyrazin, 3,5,2-Dimethylethylpyrazin, 3,6,2-Dimethylethylpyrazin, 5,2,3-Methyldiethylpyrazin, 10 Tetramethylpyrazin, 2,3-Methylacetylpyrazin oder 2-Acetylpyrazin. Bevorzugt sind Pyrazine mit insgesamt ein bis drei, besonders bevorzugt mit insgesamt ein oder zwei, C₁-C₄-Alkyl- und/oder C₁-C₄-Acylgruppen.

Die acylierten Pyrazine sind bevorzugt monoacyliert und weisen besonders bevorzugt eine Acetyl- oder Propionylgruppe auf, dabei bevorzugt sind mono- 15 acetylierte Pyrazine, insbesondere 2-Acetylpyrazin.

Die Verbindungen aus der Gruppe C) sind in den erfindungsgemäß zu verwendenden Mischungen typischerweise zu 0,5-20 Gew.-%, vorteilhafterweise zu 1-10 Gew.-%, bevorzugt zu 1-5 Gew.-%, enthalten.

20 Vorteilhafterweise ist ein Gewichtsverhältnis der Komponenten B) zu den Komponenten C) im Bereich von 6 : 1 bis 1 : 3, bevorzugt im Bereich 5 : 1 bis 1 : 2 und besonders bevorzugt 4 : 1 - 1 : 1.

Dem erfindungsgemäß zu verwendenden Odoriermittel können beispielsweise zur Stabilitätserhöhung gängige Antioxidantien als Komponente D) zugesetzt sein bzw. werden. Beispielfhaft sollen genannt werden Vitamin C und Derivate 25 (z.B. Ascorbylpalmitat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin E, Vitamin E - acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin A - palmitat) phenolische Benzylamine, Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure, Sorbinsäure, Hexamethylenetetramin, tert.-Butylhydroxytoluol, tert.-Butylhydroxyanisol, α -Hydroxysäuren (z.B. Zitronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), 30 Hydrochinonmonomethylether. Bevorzugte Antioxidantien sind tert.-Butylhy-

droxytoluol (BHT, Jonol), tert.-Butylhydroxyanisol und Hydrochinonmonomethylether.

5 Durch Zugabe von Antioxidantien wird insbesondere eine hohe Lagerstabilität der erfindungsgemäß zu verwendenden Mischungen wie auch des odorierten Erdgases erreicht. Lagerstabilitätstest haben gezeigt, dass der warnende Geruch der erfindungsgemäß zu verwendenden Mischungen über einen Zeitraum von mehr als 5 Monaten bei 40°C (Brutschrank) weitgehend gleich bleibt. Für die erfindungsgemäßen Odoriermittel haben sich tert.-Butylhydroxytoluol und Hydrochinonmonomethylether als besonders effektiv und gut stabilisierend erwiesen.

15 Es können einem Odoriermittel auch mehrere Antioxidantien zugesetzt werden. Vorteilhafterweise enthalten die Odoriermittel ein, zwei oder drei Antioxidantien, bevorzugt sind ein oder zwei Antioxidantien.

20 Die Gesamtmenge an Antioxidantien (Komponente D) im Odoriermittel liegt üblicherweise im Bereich 0,01 - 2 Gew.-%, bevorzugt im Bereich 0,02 - 1 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich 0,03 - 0,6 Gew.-%.

25 Die Menge an Odoriermittel bezogen auf das zu odorierende Brenngas liegt typischerweise im Bereich 5 - 100 mg/m³, bevorzugt 5 - 50 mg/m³, besonders bevorzugt 10 - 40 mg/m³ und ganz besonders bevorzugt 12 - 30 mg/m³.

30 Der Warngeruch eines erfindungsgemäß odorierten Erdgases wurde von einer Prüfergruppe auch bei einer Verdünnung von Erdgas in Luft im Bereich 1 : 200 - 1 : 2000 eindeutig wahrgenommen.

Durch die Anwesenheit der Komponente C) in den erfindungsgemäß zu verwendenden Mischungen wurde ein besserer Warngeruch erreicht im Vergleich zu Mischungen, die lediglich die Komponenten A) und B) enthielten, siehe dazu auch die Beispiele weiter unten.

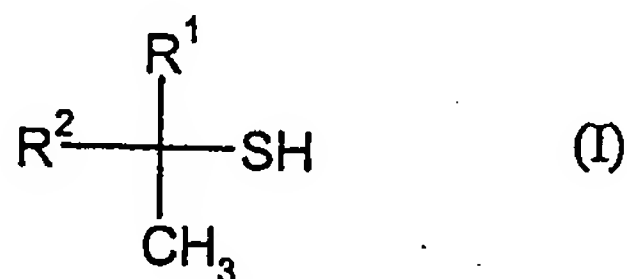
Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Verwendung von Mischungen enthaltend

- 5
- A) mindestens zwei verschiedene Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester;
 - B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₁-C₈-Mercaptane, der C₄-C₈-Thiophene, der C₂-C₈-Sulfide oder der C₂-C₈-Disulfide;
 - C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Norbornene, der C₂-C₅-Carbonsäuren, der C₂-C₅-Aldehyde, der C₆-C₁₀-Phenole, der C₇-C₁₀-Anisole oder der C₄-C₁₀-Pyrazine sowie
 - D) mindestens ein Antioxidans.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist die Verwendung von Mischungen enthaltend

- 10
- A) Acrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester;
 - B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe Thiophen, Tetrahydrothiophen, Dimethylsulfid, Diethylsulfid, Di-n-propylsulfid, Diisopropylsulfid, Dimethyldisulfid, Diethyldisulfid, Di-n-propyldisulfid, Diisopropyldisulfid oder der Mercaptane der Formel (I)

15



wobei

R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, bevorzugt Methyl, und

R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methyl, Ethyl, iso-Propyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet;

20

- C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₂-C₅-Carbonsäuren, der C₃-C₅-Aldehyde, der C₁-C₄-monoalkylierten Phenole;
- D) mindestens ein Antioxidans.

Hierbei bevorzugte Komponenten B) sind die Mercaptane der Formel (I).

Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von Mischungen enthaltend oder bestehend aus

5

- A) Acrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester;
- B) tert.-Butylmercaptan;
- C) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe Propionaldehyd, Isovaleraldehyd, Isovaleriansäure, 2-Ethylphenol, 4-Ethylphenol;
- 10 D) ein oder zwei Antioxidantien.

Mit diesen Mischungen wurde die beste Odorierung des Gases erreicht, der Warngeruch war am stärksten ausgeprägt und wurde eindeutig wahrgenommen.

15

Die am meisten bevorzugte Verbindung der Gruppe C) ist Isovaleriansäure, die am meisten bevorzugten Antioxidantien der Gruppe D) sind Hydrochinonmonomethylether und tert.-Butylhydroxytoluol.

20

Die erfindungsgemäßen Verfahren entsprechen den erfindungsgemäßen Verwendungen insbesondere hinsichtlich der bevorzugten Ausgestaltungen. Weitere Aspekte der Erfindung ergeben sich aus den beigefügten Ansprüchen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich alle Angaben auf das Gewicht.

Es bedeuten:

25

MeAc: Methylacrylat; EtAc: Ethylacrylat; TBM: tert.-Butylmercaptan; IVS: Isovaleriansäure; BHT: tert.-Butylhydroxytoluol.

Beispiel 1

Komponenten A), B) bzw. C) erfindungsgemäß zu verwendender Odoriermittel wurden als Einzelstoffe in Konzentrationen von 10, 25 und 50 mg / m³ Erdgas (Erdgas L; Methan-Gehalt: ca. 85 Vol.-%) geruchlich bezüglich ihres Warngeruchs und ihrer Warnintensität gegen unodoriertes Erdgas (Blindwert) bewertet. Diese Konzentrationen entsprechen den typischen Konzentrationen an Odoriermittel im Erdgas bei üblichen Bedingungen bzw. bei Stoßodorierung. Als Referenz diente odoriertes Erdgas, das die gleichen Konzentrationen an THT enthielt.

Die Versuchsdurchführung erfolgte bei Raumtemperatur (etwa 20°C) derart, dass in einen Gasstrom in einem Rohr das Odoriermittel eindosiert wird. Am Ende dieses 2 m langen Rohres (innerhalb des Rohres erfolgt die Homogenisierung) wird das austretende odorierte Gas von einer Gruppe geschulter Prüfer (8 bis 12 Personen) geruchlich bewertet. Die Bewertung erfolgte auf einer Skala von 1 (sehr schwach / sehr wenig warnend) bis 10 (sehr stark / sehr warnend), die angegebenen Werte sind Mittelwerte. Dem Industriestandard THT wurde dabei der Wert 10 gegeben.

Die Ergebnisse waren für die 3 untersuchten Konzentrationen (10, 25 und 50 mg / m³ Gas) im Wesentlichen gleich. Tabelle 1 zeigt THT und erfindungsgemäß einzusetzende Komponenten A), B) oder C) als Einzelstoffe (also nicht in Form der erfindungsgemäß einzusetzenden Mischung) im Vergleich.

Tabelle 1:

Stoff	Stoff	MeAc	EtAc	Bewertung
Tetrahydrothiophen	100	-	-	10
Acrylsäureethylester		-	100	5
Acrylsäuremethylester		100	-	4,5
Acrylsäure-n-butylester	100	-	-	3,5

Stoff	Stoff	MeAc	EtAc	Bewertung
tert.-Butylmercaptan	100	-	-	7
Propionaldehyd	100	-	-	3
Isovaleriansäure	100	-	-	3,5
Isovaleraldehyd	100	-	-	3,5
2-Ethylphenol	100	-	-	3
4-Ethylphenol	100	-	-	3

Es ist aus Tabelle 1 zu erkennen, dass die einzelnen Komponenten A), B) oder C) keine gute Odorierwirkung zeigen.

Beispiel 2

- 5 Tabelle 2 zeigt die Bewertungen für Mischungen aus zwei Verbindungen des Komponententyps A) mit TBM = tert.-Butylmercaptan (Methylpropanthiol-2,2) als Komponente B); die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

Tabelle 2:

EtAc	MeAc	TBM	Bewertung
60,0	40,0	-	6
60,0	39,0	1,0	7
60,0	37,5	2,5	7
60,0	35,0	5,0	7
60,0	32,5	7,5	8

60,0	30,0	10,0	8
55,0	30,0	15,0	7
55,0	25,0	20,0	7
50,0	25,0	25,0	7

Aus Tabelle 2 ergibt sich, dass der Zusatz von TBM eine verbesserte Odorierleistung bewirkte, wobei allerdings noch immer keine sehr gute Odorierung möglich war.

5 **Beispiel 3**

Tabelle 3 zeigt die Bewertungen für Mischungen aus zwei Verbindungen des Komponententyps A) mit IVS = Isovaleriansäure als Komponente C); die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

Tabelle 3:

EtAc	MeAc	IVS	Bewertung
60,0	39,0	1,0	7
60,0	37,5	2,5	8
60,0	35,0	5,0	8
60,0	32,5	7,5	7
60,0	30,0	10,0	7
55,0	30,0	15,0	7
55,0	25,0	20,0	6
50,0	25,0	25,0	6

Aus Tabelle 3 ergibt sich, dass der Zusatz von IVS eine verbesserte Odorierleistung bewirkte, wobei allerdings noch immer keine sehr gute Odorierung möglich war.

5 **Beispiel 4**

Tabelle 4 zeigt die Bewertungen für Mischungen aus zwei Verbindungen des Komponententyps A) mit TBM = tert.-Butylmercaptan als Komponente B) und IVS = Isovaleriansäure als Komponente C); die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

10 Tabelle 4:

EtAc	MeAc	TBM	IVS	Bewertung
60,0	36,5	2,5	1,0	8
60,0	32,5	2,5	5,0	8,5
60,0	34,0	5,0	1,0	8,5
60,0	31,0	5,0	4,0	9
60,0	30,0	5,0	5,0	9
60,0	29,0	5,0	6,0	8,5
60,0	33,0	6,0	1,0	9
60,0	31,0	6,0	3,0	10
60,0	29,0	6,0	5,0	9
55,0	31,0	6,0	8,0	8,5

60,0	32,0	7,0	1,0	9
60,0	31,0	7,0	2,0	10
60,0	30,0	7,0	3,0	10
60,0	29,0	7,0	4,0	10
60,0	28,0	7,0	5,0	9
60,0	31,0	8,0	1,0	8,5
60,0	29,0	8,0	3,0	9
60,0	28,0	8,0	4,0	9,5
55,0	30,0	8,0	7,0	8,5
60,0	30,0	9,0	1,0	8,5
60,0	28,0	9,0	3,0	9
60,0	27,0	9,0	4,0	9
60,0	26,0	9,0	5,0	9
55,0	29,0	9,0	7,0	8,5
60,0	29,0	10,0	1,0	8
60,0	26,0	10,0	4,0	8,5
60,0	25,0	10,0	5,0	9
55,0	29,0	10,0	6,0	9
60,0	26,0	12,0	2,0	8,5

55,0	29,0	12,0	4,0	9
55,0	28,0	12,0	5,0	9
55,0	27,0	12,0	6,0	8,5

Tabelle 4 zeigt, dass die Verwendung von Mischungen der Komponenten A), B) und C) hervorragende Odorierleistungen bewirkt.

Beispiel 5

5 Zur Untersuchung der Lagerungsstabilität wurden Odoriermittel mit verschiedenen Antioxidantien Erdgas L zugesetzt und das odorierete Erdgas nach bestimmten Zeiträumen bei 40°C Lagerung wie in Beispiel 1 beschrieben geruchlich geprüft. Das Kriterium für die Lagerstabilität war die signifikante geruchliche Übereinstimmung des gelagerten Odoriermittels bzw. des gelagerten
10 odorierten Gases mit dem ursprünglichen Warngeruch.

Die dem Erdgas zugesetzte Menge an Odoriermittel lag bei 20 mg/m³. Das Odoriermittel bestand aus 60% EtAc abzüglich y% Antioxidans, 31% MeAc, 7% TBM, 2% IVS und y% Antioxidans. Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse im Vergleich.

15 Einstufung der Lagerstabilität: a = weniger als 6 Wochen; b = maximal 3 Monate; c = maximal 5 Monate; d = mehr als 5 Monate

Tabelle 5:

Antioxidans	y %	Lagerstabilität
kein Antioxidans	-	a
BHT	0,05	b
BHT	0,10	d

BHT	0,30	d
BHT	0,50	d
BHT	1,00	b
Hydrochinonmonomethylether	0,05	d
Hydrochinonmonomethylether	0,10	d
Hydrochinonmonomethylether	0,30	c
Hydrochinonmonomethylether	0,50	c
Hydrochinonmonomethylether	1,00	c

Bei geeigneter Wahl und Dosierung des Antioxidans war selbst nach einer Lagerzeit von mehr als 5 Monaten bei 40°C der Warngeruch immer noch hervorragend wahrnehmbar, sowohl des gelagerten Odoriermittels selbst als auch des odorierten Erdgases.

Ansprüche

1. Verwendung einer Mischung enthaltend

A) mindestens zwei verschiedene Acrylsäure-C₁-C₈-alkylester;

5 B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₁-C₈-Mercaptane, der C₄-C₁₂-Thiophene, der C₂-C₈-Sulfide oder der C₂-C₈-Disulfide;

C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Norbornene, der C₁-C₈-Carbonsäuren, der C₁-C₈-Aldehyde, der C₈-C₁₄-Phenole, der C₇-C₁₄-Anisole oder der C₄-C₁₄-Pyrazine;

10 D) gegebenenfalls ein Antioxidans

zur Odorierung von Brenngas mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-%.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Mischung

A) mindestens zwei verschiedene Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester;

15 B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₁-C₈-Mercaptane, der C₄-C₈-Thiophene, der C₂-C₈-Sulfide oder der C₂-C₈-Disulfide;

C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Norbornene, der C₂-C₅-Carbonsäuren, der C₂-C₅-Aldehyde, der C₈-C₁₀-Phenole, der C₇-C₁₀-Anisole oder der C₄-C₁₀-Pyrazine sowie

20 D) mindestens ein Antioxidans

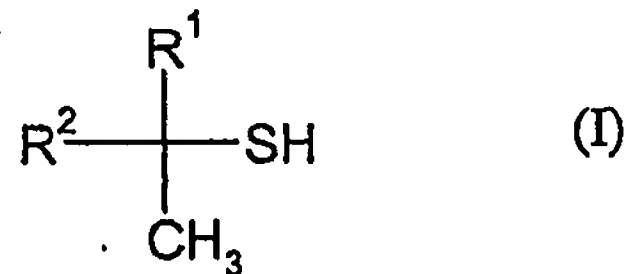
enthält.

3. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Mischung

25 A) Acrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester;

- B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe Thiophen, Tetrahydrothiophen, Dimethylsulfid, Diethylsulfid, Di-n-propylsulfid, Diisopropylsulfid, Dimethyldisulfid, Diethyldisulfid, Di-n-propyldisulfid, Diisopropyldisulfid oder der Mercaptane der Formel (I)

5



wobei

R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, bevorzugt Methyl, und

10

R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methyl, Ethyl, iso-Propyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet;

- C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₂-C₅-Carbonsäuren, der C₃-C₅-Aldehyde, der C₁-C₄-monoalkylierten Phenole sowie

- D) mindestens ein Antioxidans

15

enthält.

4. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Mischung

- A) Acrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester;

20

- B) tert.-Butylmercaptan;

- C) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe Propionaldehyd, Isovaleraldehyd, Isovaleriansäure, 2-Ethylphenol, 4-Ethylphenol sowie

D) ein oder zwei Antioxidantien

umfasst oder aus diesen Komponenten besteht.

5 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung als Antioxidans tert.-Butylhydroxytoluol oder Hydrochinonmonomethylether enthält.

10 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung enthält:

60 - 97 Gew.-% der Komponente A) und/oder

1 - 30 Gew.-% der Komponente B) und/oder

0,5 - 20 Gew.-% der Komponente C) und/oder

0,01 - 2 Gew.-% der Komponente D).

15

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung enthält:

20 70 - 95 Gew.-% der Komponenten A) und/oder

2 - 25 Gew.-% der Komponenten B) und/oder

1 - 10 Gew.-% der Komponenten C) und/oder

0,02 - 1 Gew.-% der Komponenten D).

25

8. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Komponente B) zu der Komponente C) im Bereich von 6 : 1 bis 1 : 3 liegt.

9. Brenngas mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-%, enthaltend eine Mischung wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definiert.
10. Brenngas nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Brenngas Erdgas ist.
11. Verfahren zur Odorierung von Brenngas mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, dass dem Brenngas eine Mischung zugesetzt wird, wie sie in einem der Ansprüche 1 – 8 definiert ist.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung dem Brenngas in einer Menge von 5 - 100 mg/m³ Gas zugesetzt wird.

Zusammenfassung

Beschrieben wird die Verwendung einer Mischung enthaltend

- 5
- A) mindestens zwei verschiedene Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester;
 - B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₁-C₈-Mercaptane, der C₄-C₁₂-Thiophene, der C₂-C₈-Sulfide oder der C₂-C₈-Disulfide;
 - C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Norbornene, der C₁-C₆-Carbonsäuren, der C₁-C₈-Aldehyde, der C₆-C₁₄-Phenole, der C₇-C₁₄-Anisole oder der C₄-C₁₄-Pyrazine;

D) gegebenenfalls ein Antioxidans

10 zur Odorierung von Brenngas mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-%.

Beschrieben werden ferner entsprechende Brenngase und Verfahren zur Odorierung von Brenngasen.